

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**
(11) **DE 3249140 C2**

(51) Int. Cl. 5:
C 12 P 7/06

(21) Deutsches Aktenzeichen: P 32 49 140.9-41
(36) PCT Aktenzeichen: PCT/SE82/00369
(37) PCT Veröffentlichungs-Nr.: WO 83/01627
(36) PCT Anmeldetag: 5. 11. 82
(37) PCT Veröffentlichungstag: 11. 5. 83
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: 30. 5. 84
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 10. 90

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

06.11.81 SE 81066

(73) Patentinhaber:

Chematur AB, Karlskoga, SE

(74) Vertreter:

Ruschke, H., Dipl.-Ing., 8000 München; Ruschke, O.,
Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Rotter, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Erfinder:

Wallner, Mats, Stockholm, SE

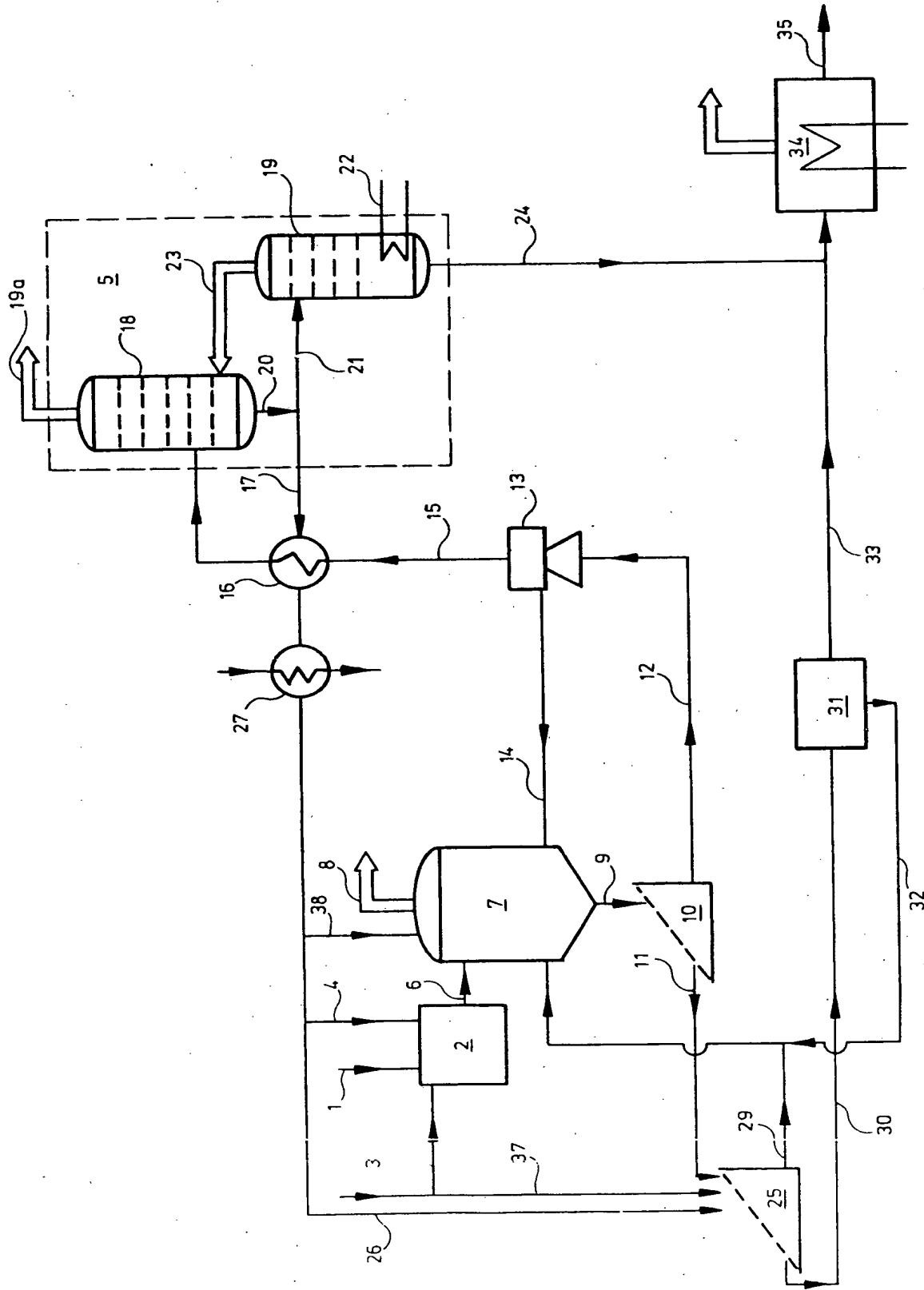
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

NICHTS ERMITTELT

(54) Verfahren zur Herstellung von Ethanol

DE 3249140 C2

DE 3249140 C2



1.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol durch kontinuierliche Fermentierung eines kohlenhydrathaltigen Substrats aus einem Rohstoff, der zusätzlich zu fermentierbaren Kohlenhydraten auch Cellulosefasern und/oder andere nichtfermentierbare Feststoffe enthält (vgl. den Oberbegriff des Anspruchs 1.). Die Erfindung ist eine Weiterentwicklung der kontinuierlichen Ethanolfermentierung bei vorzugsweise atmosphärischem Druck in einem Fermenter mit kontinuierlicher Hefe- und Schlemperückführung.

Die schwedische Patentanmeldung 78 01 133-5 offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen Ethanolfermentierung bei vorzugsweise atmosphärischem Druck mit kontinuierlicher Hefe- und Schlemperückführung. Die wichtigsten Vorteile dieses Verfahrens sind die Möglichkeit der Fermentierung eines Substrats mit hohem Gehalt an fermentierbarer Substanz, die Zugabe nur minimaler Wassermengen zum Prozeß, so daß der Leistungsbedarf der destillierenden Ethanolabtrennung gering bleibt, und die Herstellung einer so hoch konzentrierten Schlempe, daß diese, die bisher ein Abfallbeseitigungsproblem darstellte, nunmehr einen erheblichen und positiven Beitrag zur Gesamt-Prozeßökonomie leisten kann — beispielsweise als Rohstoff für hochwertiges Viehfutter oder dgl. Da die Abführung einer konzentrierten Schlempe und die geringe Wasserzugabe zum Prozeß daran gebunden sind, dem Fermenter große Schlempemengen der gleichen Konzentration wie die abgeführte Schlempe zuzuführen, und da eine hohe Gleichgewichtskonzentration an nichtfermentierbarer Substanz im Fermenter eingestellt wird, läßt sich der Erfolg des Verfahrens größtenteils von dem überraschenden Umstand ableiten, daß herkömmliche Hefespezies, wo adaptierbar, trotz der hohen Konzentration von Salzen und anderen gelösten nichtfermentierbaren Stoffen im Fermenter eine ausreichende Ethanolproduktivität zeigen.

Nach der schwedischen Patentanmeldung 79 01 738-0 wird der Destillierschritt in dem kontinuierlichen Ethanolverfahren so abgeändert, daß die Entnahme weiterer konzentrierter Schlempe möglich wurde. Der Destillierschritt zum Abtrennen des Ethans von der hefefreien Flüssigkeit wurde in einen Verdampferteil und einen Abstreifteil aufgeteilt und die in den Prozeß zurückgeföhrte Schlempe im Bodenbereich des Verdampferteils abgenommen, d. h. auf einem Zwischenniveau der Destillation innerhalb des Destillervorgangs insgesamt, während die abzuführende Schlempe im Unterteil des Abstreifteils abgenommen wurde. Unter anderen auf diese Weise erreichten Verbesserungen ist der wichtigste Vorteil, daß die konzentrierte Schlempe vom Destillationschritt abgenommen werden kann und man gleichzeitig durch Rückführung einer Schlempe mit niedrigerem Trockensubstanzanteil als in der abgeführten Schlempe ein niedrigeres Gleichgewichtsniveau der Konzentration nichtfermentierbarer Substanz im Fermenter — im Vergleich zum oben erläuterten ursprünglichen Verfahren bei gleicher Wasserzugabe — erhält.

Ethanol läßt sich aus unterschiedlichen Rohstoffen pflanzlichen Ursprungs herstellen, die entweder direkt fermentierbare Zucker oder Polysaccharide enthalten oder die man durch enzymatischen Abbau oder andere Abbauvorgänge zu fermentierbarem Zucker verarbeiten kann. Neben fermentierbarer sowie löslicher nichtfermentierbarer Substanz enthalten dieses Rohstoffe unterschiedliche Mengen nichtfermentierbaren fester

Bestandteile wie Fasern, Schalen, Lignin usw. Bei der Hydrolyse und Fermentation von Stärke-Rohstoffen, wie Getreide, fallen derartige Feststoffe in solchen Mengen an, daß sie bei einem kontinuierlichen Fermentationsprozeß zu Verstopfungsproblemen führen — beispielsweise durch Verstopfen der Düsenöffnungen der Düsenzentrifugen, die man zweckmäßigweise zur Hefeabtrennung verwendet. Weiterhin wird die Viskosität der konzentrierten Schlempe beeinträchtigt, was die Möglichkeit einschränken kann, in der abgeführten Schlempe einen maximalen Trockenanteil zu erreichen.

Nach der schwedischen Patentanmeldung 78 11 826-2 wird dieses Problem gelöst, indem man die Fasern und andere Feststoffe unmittelbar aus dem Rohstoffstrom entfernt, indem man siebt und aus den Feststoffen die verbliebenen fermentierbaren Anteile mittels rückgeföhrter Schlempe auswascht. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß sich trotz der Verwendung einer mehrstufigen Wäsche im Gegenstrom, die einen verhältnismäßig großen Anlagenaufwand erfordert, die restlichen fermentierbaren Anteile aus den Feststoffen nicht vollständig zurückgewinnen lassen.

Die vorliegende Erfindung sieht gemäß Anspruch 1 ein Verfahren vor, bei dem das feste Material dem Fermenter zusammen mit einem Substrat zugeführt und das feste Material von dem Strom der Fermentationsflüssigkeit abgetrennt wird, den man aus dem Fermenter abzieht, bevor der Strom dem Hefeabtrennschritt und dem nachfolgenden Ethanolabtrennschritt zugeführt wird; der Feststoffanteil wird aus dem Fermentationskreislauf entfernt (vgl. in diesem Zusammenhang den Wortlaut des Anspruchs 1).

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 5.

Mit diesem Verfahren vermeidet man, daß die Feststoffe die Hefeabtrennstufe und die Destillieranlage erreichen. Gleichzeitig ist der fermentierbare Anteil in den Feststoffen sehr niedrig, da die Konzentration fermentierbaren Materials im Fermenter auf einem sehr niedrigen Niveau — gewöhnlich weniger als 0,5 Gew.-% — gehalten wird. Die Feststoffe lassen sich mit einer Sieb- oder ähnlichen Abtrennvorrichtung abtrennen. Da der Strom der Fermentationsflüssigkeit infolge eines Ethanolgehaltes im Bereich von 3 bis 7 Gew.-% notwendigerweise sehr stark ist, wird die Faserphase von einem erheblichen Teil der Fermentationsflüssigkeit begleitet, wenn schnell und effizient gesiebt werden soll — beispielsweise mit einem Bogen Sieb. Die die Feststoffe begleitende Flüssigkeit enthält also erhebliche Mengen an Hefe und Ethanol.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden daher die Rückstände aus dem Abführungsschritt mit rückgeföhrter Schlempe in einer solchen Menge gewaschen, daß man eine etwa 3- bis 4fache Verdünnung erreicht. Dann trennt man die Waschflüssigkeit von den Feststoffen in einer geeigneten Vorrichtung wie beispielsweise einem Schleudersieb und führt sie zum Fermenter zurück. Auf diese Weise werden die restliche Hefe und Ethanol im wesentlichen ausgewaschen.

Für den Waschschritt läßt sich das dem Prozeß zugeführte Wasser teilweise oder vollständig verwenden. Handelt es sich bei dem Rohstoff beispielsweise um ein Getreideprodukt, wird das Prozeßwasser gewöhnlich in einem sogenannten Einmaischschritt und auch in Form von direktem Wasserdampf in einem nachfolgenden Hydrolyseschritt zugegeben. Da sich dieses Prozeßwasser ganz oder teilweise durch rückgeföhrte Schlempe

ersetzen läßt, hat die Wasserzufuhr zu anderen Teilen des Prozesses — im vorliegenden Fall zum Waschschnitt — keinen Einfluß auf die dem Prozeß insgesamt zugeführte Wassermenge.

Der nach dem Waschen abgesiebte Feststoffstrom hat einen Trockenanteil im Bereich von 25 bis 35 Gew.-% und enthält noch eine geringe Menge Ethanol. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der abgesiebte Feststoffstrom daher weiter entwässert — beispielsweise in einer Presse, mit der etwa die Hälfte des verbliebenen Ethanols zusammen mit dem Preßwasser ausgedrückt und zum Fermenter zurückgeführt werden kann, während ein Preßkuchen mit etwa 40% Trockenanteil aus dem Prozeß abgeführt werden kann.

Indem man die Feststoffe vor dem Hefeabtrenn- und dem Destillationsschritt aus dem Prozeß entfernt, verbessert man die Möglichkeit, eine maximale Konzentration der aus dem Destillationsschritt abgeführten Schlempe zu erreichen. Legt man den Destillationsschritt nach der genannten schwedischen Patentanmeldung 79 01 738-0 aus, d. h. Abnahme einer Schlempe an einem Zwischenniveau zwecks Rückführung und Schlempeabnahme am Boden eines Abstreifteils, läßt sich mit der vorliegenden Erfindung eine noch höher konzentrierte Schlempe am Abstreifer erreichen als bisher. Führt man die Feststoffe durch den Hefeabtrennschritt oder läßt man sie vor dem Hefeabtrennschritt ab, um sie der Speisung der Abstreifanlage zuzuführen, kann die Fließfähigkeit am Boden der Abstreifanlage so weit sinken, daß sich der maximale obere Trockenanteil in der abgeführten Schlempe und die obere maximale Konzentration nichtfermentierbaren Materials im Fermenter nicht voll ausnutzen lassen. Indem man daher erfindungsgemäß die Feststoffe zwischen dem Fermenter und dem Hefeabtrennschritt abtrennt, läßt sich die Grenze für den Trockenanteil in der abgeführten Schlempe weiter in den Bereich von 35 bis 40 Gew.-% anheben und die dem Prozeß zuzuführende Wassermenge weiter verringern.

Zur wirkungsvollen Nutzung sämtlicher Abfallprodukte im erfindungsgemäßen Prozeß wird weiterhin vorgeschlagen, die konzentrierte Schlempe aus der Destillation mit dem entfernten Feststoff zusammenzuführen und die Mischung dann in einer geeigneten indirekt beheizten Anlage zu trocknen. Den in der Trockenanlage entstehenden Wasserdampf kann man im Prozeß zu Heizzwecken — beispielsweise zum Beheizen einer Abstreifeinheit oder einer nachfolgenden Rektifiziereinheit verwenden, in der man auch durch eine Thermo-kompression das Energieniveau des Dampfes steigern kann. Weitere Beispiele für die Nutzung des Trocknungsdampfes sind die als Wärmequelle und Prozeßwasser zur Substratvorbereitung. Alternativ zur Thermo-kompression kann man unter Überdruck trocknen, so daß man unmittelbar einen Trocknungsdampf mit höherem Energieniveau erhält.

Die Erfindung wird nun anhand einer bevorzugten Ausführungsform unter Bezugnahme auf die Zeichnung ausführlich beschrieben, die ein Flußdiagramm eines erfindungsgemäßen kontinuierlichen Ethanol-Fermentierungsprozesses zeigt.

Ein Rohstoffstrom 1 in geeignet feinzerteilter Form — beispielsweise gedroschenes Getreide — wird einem aus einer Verflüssigung und einer Verzuckerung bestehenden Substrat-Vorbereitungsschritt 2 zugeführt. Das zum Verflüssigen und Verzuckern erforderliche Wasser wird teilweise als Strom 3 aus reinem Wasser und zum

anderen Teil als Strom 4 aus rückgeföhrter Schlempe aus dem Destillationsschritt 5 zugeführt. Aus der Substratvorbereitung 2 geht der kohlenhydrathaltige Substratstrom 6 in den Fermenter 7, in dem konstante Konzentrationsbedingungen aufrechterhalten werden, wobei die Ethanolkonzentration im Bereich von 3 bis 7 Gew.-%, die Konzentration fermentierbarer Substanz niedrig und vorzugsweise niedriger als 0,5 Gew.-% ist. Aus dem Fermenter wird ein Kohlendioxidstrom 8 kontinuierlich abgeführt.

Weiterhin wird aus dem Fermenter 7 ein Strom Fermentationsflüssigkeit 9 abgezogen. Aus dem Strom 9 werden Fasern und andere Feststoffe in einer Vorrührung 10 abgesiebt, aus der ein feststoffreicher Strom 11 und ein feststoffarmer Strom 12 ausgegeben werden. Der feststoffarme Strom 12 der Fermentationsflüssigkeit wird zum Hefeabtrennschritt 13 (Zentrifugal-Trennvorrichtung) gegeben, aus dem ein schwereres Hefekonzentrat 14, das zum Fermenter 7 zurückgeführt wird, sowie ein leichterer, im wesentlichen hefefreier Strom 15 abgehen, der zum Destillationsschritt 5 geht. Zuvor wird der hefefreie Strom 15 in einem Wärmetauscher 16 mit aus dem Destillationsschritt 5 rückgeföhrtem Schlempestrom 17 erwärmt.

Die Destillationseinheit 5 ist in einen Verdampfer 18 und einen Abstreifer 19 unterteilt. Der hefefreie Strom 15 wird dem Verdampfer 18 zugeführt, der oben einen ethanolreichen Strom 19a abgibt, der einem nachfolgenden Rektifizierschritt zugeführt werden kann. Am Boden des Verdampfers 18, wo ein Destillations-Zwischenniveau im Destillationsschritt 5 (Destillationseinheit) herrscht, wird ein Schlempestrom 20 abgenommen, der zum größeren Teil als Schlempestrom 17 in den Fermentationsprozeß zurückfließt und zum kleineren Teil 25 21 an einen Abstreifer 19 geht. Vom Abstreifer 19, der indirekt beheizt wird (vergl. bei 22), geht oben ein Dampfstrom 23 ab, der auch das verbliebene Ethanol aus dem Schlempestrom 21 enthält. Der Dampfstrom 23 wird dem Verdampfer 18 zur direkten Beheizung zugeführt. Am Boden des Abstreifers 19 wird konzentrierte Schlempe 24 abgenommen, deren Trockenanteil infolge der Entfernung von Feststoffen vor dem Destillierungsschritt erfindungsgemäß 30 Gew.-% — in einigen Fällen sogar 35 Gew.-% übersteigen kann. Der feststoffreiche Strom 11 aus der (Sieb-)Vorrichtung 10 wird einem weiteren Siebschritt 25 zugeführt — beispielsweise einer Zentrifugal-Siebvorrichtung, in der der feststoffreiche Strom 11 gleichzeitig verdünnt und gewaschen wird mit einem Schlempestrom 26, der einen Teil der rückgeföhrten Schlempe 17 nach dem Kühlen im Wärmetauscher 16 und weiterem Kühlen im Wärmetauscher 27 enthält. In der Siebvorrichtung 25 wird ein größerer Teil der Waschlüssigkeit abgetrennt und mit der Leitung 29 zum Fermenter 7 zurückgeführt. Die abgesiebten Feststoffe mit einem Trockenanteil von beispielsweise im Bereich von 25 bis 35 Gew.-% gehen als hefefreier Feststoffstrom 30 in einer Leitung zu einer Preßvorrichtung 31, in der ein großer Teil der verbliebenen Flüssigkeit ausgepreßt und mit der Leitung 32 zum Fermenter 7 zurückgeführt wird. Der Preßkuchen, der nun einen Trockenanteil von etwa 40 Gew.-% oder mehr hat, geht bei 33 ab, wird mit dem Schlempestrom 24 gemischt und einer Trockenanlage 34 zugeführt. Aus der Trockenanlage erhält man ein getrocknetes Produkt 35, das sich als Viehfutter verwenden läßt; sein Protein gehalt kann etwa 30 Gew.-% betragen.

Als alternative Waschlüssigkeit beim Siebschritt 25 läßt sich auch das dem Prozeß zugeführte reine Wasser

verwenden, das in der Figur mit 37 bezeichnet ist. In der Figur ist weiterhin zu sehen, daß sich der rückgeführte Schlempestrom 17 dem Prozeß an unterschiedlichen Punkten und in unterschiedlichen Teilen zuführen läßt. Was diese Schlepperückführung anbetrifft, kann man sie zusätzlich zum Schlempestrom 26, d. h. der Waschflüssigkeit im Siebschritt 25, und dem Strom 4 für die Substratvorbereitung, auch unmittelbar in den Fermenter 7 leiten; vgl. hierzu die Leitung 38.

In der Beschreibung und in den Ansprüchen wird der Ausdruck "Feststoff(e)" für Feststoffe einer Teilchengröße verwendet, die ein Absieben mittels herkömmlicher Siebvorrichtungen erlaubt. Es ist hier zu erwähnen, daß sich präzise Grenzen zwischen teilchenförmiger oder fasriger Materie, suspendierten feineren Stoffen, kolloidalen Stoffen usw. kaum ziehen lassen. Beispielsweise enthält die rückgeführte Hefefraktion suspendierte Hefezellen, während die anderen "hefefreien" bzw. "feststoffarmen" Ströme unterschiedliche Anteile an feinsuspendierten und kolloidalen Proteinen enthalten. Darüber hinaus unterliegen diese Proteinaggregate beim Durchlaufen des Destillierschritts bestimmten Veränderungen. Unter der Wirkung der dort vorliegenden Wärme koagulieren sie und bilden größere Aggregate. Wenn diese größeren Aggregate mit der rückgeführten Schlemppe erneut den Siebschritt 10, 25 erreichen, zeigen sie eine erhöhte Neigung, in dem feststoffreichen Ausschußstrom 11 zu verbleiben. Folglich impliziert das erfundungsgemäß Verfahren, daß aus dem Abstreifer 19 ein Teil dieser die Viskosität erhöhenden Aggregate entfernt wird; die für Futterzwecke wünschenswerten Proteine lassen sich zurückgewinnen, indem man den Siebrückstand wieder mit Schlempenkonzentrat aus dem Abstreifer 19 vermischt.

5

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethanol durch kontinuierliche Fermentierung eines kohlenhydrathaltigen Substrats (6) aus einem Rohstoff, der fermentierbare Substanz sowie auch nichtfermentierbare lösliche und feste Substanz enthält, indem man das Substrat in einem Fermenter (7) fermentiert, der sich in einem kontinuierlichen Prozeß befindet, der den Fermenter (7), einen Hefeabtrennschritt (13) und einen Destillationsschritt (5) aufweist, einen Strom Fermentationsflüssigkeit (9) kontinuierlich vom Fermenter (7) abzieht und im Hefeabtrennschritt (13) zu einem Hefekonzentrat (14), das kontinuierlich zum Fermenter (7) zurückgeführt wird, um in diesem eine bestimmt Ethanolproduktivität entsprechende Konzentration aktiver Hefezellen aufrechtzuerhalten, und einem hefefreien Strom (15) auf trennt, den hefefreien Strom (15) kontinuierlich im Destillationsschritt zu einem ethanolreichen Strom (19a), den man aus dem Prozeß abführt, und mindestens einem Schlempestrom (24, 17) aufteilt, und einen Teil des Schlempestromes (17) kontinuierlich zum Fermenter (7) und/oder dem Substrat-Vorbereitungsschritt (2) zurückführt, während man den übrigen Teil des Schlempestromes (24) aus dem Prozeß abführt, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Fermenter (7) zugeführte Substrat feste Substanz enthält und daß man den Strom Fermentationsflüssigkeit (9) zu einem feststoffreichen Strom (11), der aus dem Prozeß entfernt wird, und einem feststoffarmen Strom (12) auf trennt, den man dem Hefeabtrennschritt (13) zuführt.

(13) zuführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den feststoffreichen Strom (11) mit einem Schlempestrom (26), der in den Prozeß zurückgeführt wird und/oder mit einem Teil des dem Prozeß zuzuführenden Wassers (37) wäscht und danach die gewaschene Festsubstanz zu einem hefefreien Feststoffstrom (30), den man abführt, und einen Waschflüssigkeitsstrom (29) auf trennt, den man zum Fermenter zurückführt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den feststoffreichen Strom (11) mit mindestens einem Teil eines ersten Schlempestromes (17) wäscht, den man an einem Destillations-Zwischeniveau im Destillationsschritt (5) abnimmt und in den Prozeß zurückführt, und daß man einen zweiten Schlempestrom (24) mit höherem Trockenanteil als der erste Schlempestrom (17) als Bodenprodukt im Destillationsschritt (5) aus dem Prozeß abführt.

4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den hefefreien Feststoffstrom (30) weiterkonzentriert, wobei er zu einem Konzentratstrom (33) und einem Flüssigstrom (32) aufgeteilt wird, der in den Prozeß zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen ersten Schlempestrom (17) an einem Destillations-Zwischeniveau zum Destillationsschritt (5) abnimmt und dem Prozeß wieder zuführt, und daß man einen zweiten Schlempestrom (24) mit einem Trockenanteil von mehr als 35 Gew.-% als Bodenprodukt im Destillationsschritt (5) aus dem Prozeß abführt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ETHANOL

Patent number: DE3249140T
Publication date: 1984-05-30
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: C12P7/06
- european: C12P7/06
Application number: DE19823249140T 19821105
Priority number(s): SE19810006611 19811106

Also published as:

- WO8301627 (A1)
- EP0104178 (A1)
- EP0104178 (B1)
- SE430699 (B)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3249140T

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)